

3. Парфёнов О.Г. Проблемы современной металлургии титана / О.Г. Парфёнов, Г.Л. Пашков. Рос. Акад. Наук, Сиб. отд-ние, Ин-т химии и химической технологии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 279 с.

4. А.с. 387026 СССР. МКИ C22d 1/00. Способ электрохимического осаждения и рафинирования металлов /Гольдштейн С.Л., Лебедев В.А., Ничков И.Ф., Распопин С.П. Заявлено 05.IV.1971.Опубликовано 21.VI.1973.Бюллетень № 27.

УДК 669.85/.86

СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА, КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК НИОБИЯ

Т. К. Сарсембеков

АО «Усть-Каменогорский титано-магний комбинат», г. Усть-Каменогорск, Казахстан,
turarskoda@gmail.com

Титансодержащее сырье, используемое для промышленного получения TiCl_4 , в действительности, является комплексным. В нем, помимо титана, как основы, содержатся важные для современных отраслей техники элементы: ванадий, скандий, цирконий, а также ниобий и тантал. Идея их попутного извлечения представляется вполне естественной, учитывая устойчивый спрос и относительно высокие цены на ниобий, и его концентраты. В таблице 1 приведен состав некоторых типичных титансодержащих видов сырья, в которых присутствует ниобий. В странах СНГ основа сырьевой базы – ильменит и производимые на его основе титановые шлаки. Рутил – периодически используют в качестве запасного сырья.

Несложно убедиться, что в техническом и, особенно, в экологическом планах рутил для хлорирования предпочтительнее шлаков. Это было установлено на УКТМК, в 70-х годах, когда были выполнены исследования по переработке рутила в промышленных масштабах (руководитель М.К. Байбеков.) [1]. Из-за высокого содержания железа и других балластных элементов, отходы хлорирования подлежат обработке. Это одна из наиболее серьезных проблем титановой отрасли. Помимо негативного воздействия на природу с этим связаны потери оборотного хлора.

Объемы природного рутила, на порядок меньше чем ильменита. Однако, прогресс в технологии получения искусственного рутила свидетельствует, что в обозримом будущем он станет важным техногенным сырьем для производства TiCl_4 [2]. Тогда ресурсы ниобия из титанового сырья возрастут из-за особенностей способов получения такого рутила.

Для удобства экономических оценок попутные элементы условно распределены по группам, а коммерчески значимые элементы ранжированы по стоимости потенциально

извлекаемых концентратов этих элементов (биржевые сводки на 3 кв.2018 г.). Наиболее ценными на этот период элементами, являются ванадий и ниобий. Парадокс состоит в том, что титановая отрасль давно известна как поставщик товарного ванадия. В то же время, ниобий после нейтрализации повсеместно выводят в отвалы и безвозвратно теряют вместе с отходами титанового производства.

Мы считаем, что для ниобия, несмотря на относительно низкие его содержания, можно достигнуть приемлемых извлечений и хороших экономических показателей (как это показано в случае ванадия). Это обусловлено некоторыми выгодными особенностями хлорных методов переработки сырья, о которых следует упомянуть. Это, прежде всего

- высокая степень обогащения ванадия и ниобия за счет выгодных отличий в летучести от соединений других примесных элементов. Учитывая то, что хлорные методы практически нацело извлекают титан в виде $TiCl_4$, степень концентрирования интересующих нас элементов может достигнуть значительных величин. Чем выше концентрация титана в сырье, тем выше будет этот показатель (см.таблице 1) .

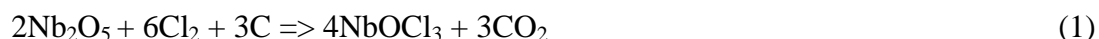
- методы концентрирования из тетрахлоридных пульп для ниобия хорошо отработаны опытом переработки лопарита [3] и, в общем, менее сложны, чем в случае ванадия.

- процедуры конверсии хлоридов элементов V-ой группы в оксидные и другие востребованные товарные формы похожи и относительно просты.

В то же время в химическом отношении ниобий обладает существенными особенностями, которые существенно влияют на технологию хлорирования. Производство $TiCl_4$ в странах СНГ, в целом, организовано похожим образом. Схемы обычно включают:

расплавный хлоратор, пылеосадительные камеры или фильтры, оросительные конденсаторы, ректификационно-дистилляционные системы предварительной и глубокой его очистки.

Оксид ванадия (V_2O_5), содержащийся в исходном сырье при хлорировании образует окситрихлорид ванадия $VOCl_3$, который неограниченно растворим в $TiCl_4$. Поведение оксидов ниобия гораздо сложнее. Установлено, что при их хлорировании образуется, как минимум, две устойчивые химические формы ниобия, отличающиеся по свойствам. Не вдаваясь в детали взаимодействия соединений ниобия, примесных элементов, эффектов комплексообразования, ограничимся тем, что весьма вероятны следующие реакции:



Первая проходит с образованием соединений переменного состава, вида NbO_xCl_y , в котором $x = 1-2,5$, $y = 0,5-3$), при более низких содержаниях углерода в реакционной зоне. Окситрихлорид ниобия +5 ($NbOCl_3$) имеет температуру сублимации около 330 °С, другие

Таблица 1

Примерный состав титаносодержащих концентратов используемых на различных предприятиях производящих титан, % масс.

Элемент	Целевой элемент	Элементы ограниченного спроса								Элементы представляющие коммерческий интерес (по нисходящей учитываемая потенциальную стоимость)					Потенциальный коэффициент обогащения , крат =100%/(100%-C _{TiO2})
		TiO ₂	FeO	SiO ₂		CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	MnO	V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	
Титановый шлак УКТМК	85,11	6,78	3,01	2,34	0,40	0,89	0,79	2,12	0,30	0,12	0,002	0,29	0,002	6,9	
Стоимость техн. оксидов, долл извлеченных из 1 т шлама									72,7 *3 =218	39,2 *1,2 =47,0	1000 *0,02 =20	2,58 *2,9 =7,48	217 *0,02 =4,28	Расчет на примере Ti шлама	
Рутил В. Днепровское	95,5	1,7	0,6	0,56				0,038	0,36	0,24		0,61	0,013	22	
Рутил Австралия	95	0,7	0,6	0,4			0,2	0,013	0,7	0,29		1,1	0,012	20	
Искусственный рутил Ishihara process	96,1	1,17	0,5	0,46	0,01	0,07	0,15	0,03	0,2	0,25	нд	0,15	нд	25.6	

менее летучи. Поэтому они улавливаются в пылеосадительной камере (при температурах порядка 300 °С), откуда ниобия выводятся вместе с хлоридами алюминия, натрия, циркония и др., поступают на нейтрализацию и там теряется. Вторая реакция с образованием NbCl_5 протекает при повышенных содержаниях углерода в расплаве. Обладая температурой кипения 245°С, минует пылеосадительные камеры и обнаруживается в оросительных скрубберах вместе с TiCl_4 . Ограниченно растворим, образует характерные желтые игольчатые кристаллы, взвешенные в жидком тетрахлориде титана. Содержание твердых в пульпе достигает 100 г/л, что повышает ее вязкость. Часть NbCl_5 кристаллизуется на поверхности холодильников, что ухудшает теплообмен вплоть до нарушения управления процессом. Похожие проблемы возникают на родственных предприятиях. Содержание ниобия (пересчет на Nb_2O_5) в концентрате извлеченных из пульпы, по нашим данным, достигает более 20 % масс., что позволяет рассматривать этот продукт как концентрат, пригодный для получения товарного NbCl_5 .

Попытки решить проблему накопления соединений ниобия в пульпе подаваемой на орошение предпринимались в конце 90-х годов сотрудниками УКТМК и института Титана (Запорожье), с привлечением СМЗ (г. Соликамск), который имел опыт в переработке ниобийсодержащих пульп TiCl_4 [4]. В 90-х, эта важная, на наш взгляд работа, была остановлена, но актуальности не потеряла.

Радикальным решением представляется извлечение ниобия из продуктов конденсации и расплава пылеосадительных камер. В настоящее время на УКТМК производится комплексное изучение известных вариантов концентрирования ниобия и поиск новых способов, учитывающих особенности действующей технологической схемы. Очевидно, что комплексной переработкой продуктов хлорирования можно одновременно снизить: сбросы отходов, расходы на природоохранные меры, улучшить устойчивость технологии и вовлечь в хозяйственный оборот новый источник ниобия. Ближайшие наши цели:

1. Исследование влияния технологических факторов на распределения соединений ниобия от производства титансодержащих шлаков до пульпы оросительного скруббера;
2. Изучение химических форм соединений ниобия, их взаимодействие с соединениями сопутствующих элементов в процессе хлорирования и конденсации тетрахлорида титана, получаемого из различных видов сырья

Создание опытных и опытно-промышленных установок для отработки наиболее перспективных технических решений, учитывающих опыт ведущих предприятий СНГ в титановой отрасли и собственный научный и технологический опыт.

Литература

1. Байбеков М. К., Попов В. Д., И. М. Чепрасов Производство четыреххлористого титана. М., «Металлургия», 1980, 120 с.
2. Harald Elsner «Heavy Minerals of Economic Importance», BGR, Hannover Germany. 218 p. 31 fig.v 125 tabl.
3. Крохин В. А., Соляков С.П., Мальцев Н.А. Хлорирование лопаритового концентрата в расплаве хлоридных солей //научн.труды ГИДЕРМЕТ М. 1969 т.34, с. 153-160.
4. В. И. Старшенко, Б. Н. Шкурин, С. А. Вакс, Э. П. Медведчиков, С. А. Каспаров Разработка технологии переработки различного титансодержащего сырья хлорированием в расплаве солей.